

# 고 일광견뢰도 Solvent dye의 Polyester 염색에 관한 연구

최재홍, 강민주, 장지은

경북대학교 염색공학과

## 1. 서 론

Polyester는 분산염료를 사용하여 염색을 하는데, 우수한 염색성뿐만 아니라 최종 제품의 용도에 따라서 우수한 견뢰도를 요구한다. 지금까지 의류용으로 주로 사용되어 온 Polyester는, 해도형 초극세사의 상업화가 진행되면서 비의류 산자용으로의 용도 확대가 급속도로 이루어지고 있는데, 산자용 시장은 세탁견뢰도보다는 높은 일광견뢰도가 더욱 중요하다. 따라서 이러한 산자용 초극세사 시장을 중심으로 기존의 분산염료가 가진 일광견뢰도보다 더욱 우수한 일광견뢰도를 가진 염료개발이 매우 시급하게 요구되고 있다. 분산염료가 일광에 의하여 Fading이 발생하는 것은 염료의 화학구조에 따라 상이한데, 이때 가장 중요한 Mechanism은 Singlet oxygen에 의한 Photo-oxidative degradation<sup>1),2),3)</sup>이다.

따라서 본 연구에서는 분산염료가 아닌 Solvent dye의 화학구조에 따른 Polyester 염색성 및 일광견뢰도에 관한 거동을 고찰하고, 기존 고 일광견뢰도 분산염료와의 견뢰도를 비교, 분석하여 산자용 Polyester소재의 Solvent dye에 의한 고 일광견뢰도 염색 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 사용 염료

상업화된 Solvent dye 46종 (Table 1) 및 화학구조를 변형하여 합성한 염료 3종을 사용하여 Polyester 염색성, UV test에 의한 일광견뢰도의 예비 평가 및 Car seat용 일광견뢰도를 평가하였다. 염료 Press cake은 동일한 무게의 분산제 REAX 85A (Westvaco제) 및 UL-NA (Borregaard제)를 사용하여 Sand-mill에서 Milling한 다음 Mini-spray dryer로 건조하여 원하는 최종 염료를 Powder 상태로 얻었다.

## 2.2. 염색

전술 언어진 염료 49종의 Powder sample을 Polyester (Regular denier)에 각각 염색하였는데, 침염은 IR 염색기를 사용하여 욕비 10:1, pH 4.0, 염색온도 130℃, 60분 동안 염색한다. 염색된 원단을 NaOH 1g/l 및 Sodium hydrosulfite 2g/l를 사용하여 70~80℃, 20분 동안 환원세정 하였다. 2종 염료 (Solvent Red 135 및 Solvent Green 28)는 Padder (Mathis 제) 에서 염액을 Padding한 다음 Steamer에서 180℃, 1분 동안 고착후, NaOH 1g/l 및 Sodium hydrosulfite 2g/l를 사용하여 70~80℃, 20분 동안 환원세정 하였다.

**Table 1.** List of commercial solvent dyes evaluated in this study

Yellow 21, Yellow 82, Yellow 90, Yellow 93, Yellow 98, Yellow 114, Yellow 160:1 Yellow 163, Yellow 179, Yellow 188 Orange 45, Orange 56, Orange 58, Orange 60, Orange 62, Orange 99, Orange 106 Orange 111 Red 8, Red 24, Red 52, Red 91, Red 111, Red 119, Red 122, Red 127, Red 132 Red 135, Red 146, Red 149, Red 150, Red 169, Red 179, Violet 13, Violet 50, Violet 59 Blue 35, Blue 36, Blue 48, Blue 97, Blue 138 Brown 43, Green 28, Black 7, Black 27, Black 37
---

## 2.3. UV Test (Quick test)

Test조건은 83℃, 1시간동안 UV를 조사한 다음, 미 조사된 부분을 Standard로 하여 조사된 부분의 변퇴 및 변색 정도를 Color computer를 사용하여 평가하였다.

## 2.4. 일광견뢰도 Test (Xenon test ; SAE J1885, 224KJ)

Car seat용 일광견뢰도의 국제적인 Test방법 중에서 가장 보편적인 방법인 미국 Standard SAE J1885 test법을 사용하였다. 일광견뢰도 Test기기는 Atlas Ci 4000을 사용하였고, Test 완료후 Xenon light가 미 조사된 부분을 Standard로 하여 조사된 부분의 변퇴 및 변색 정도를 Color computer를 사용하여 평가하였다.

## 2.5. 염색 색상 및 변퇴, 변색성 측정 (CCM 평가)

염색된 Polyester 시료를 Datacolor를 (SF 600 PLUS) 사용하여 최대흡수파장에서의 표면 반사율을 측정하여 Kubelka-Munk equation에 따라 K/S값을 산출하고, CIELab system으로 L, a, b, 값을 측정하였다.

UV 및 일광견뢰도 Test후 조사전 및 조사후의 최대흡수파장에서의 K/S값을 측정하여 변퇴정도를 평가하였으며, del E 값을 측정하여 변색정도를 평가하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

광원은 D65, 10°에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PET 염색성

C. I. Solvent Blue 36 등 23종의 염료는 양호한 염색성을 나타낸 반면에 나머지 26종의 염료는 매우 약한 염착성을 보였다. C. I. Solvent Yellow 21, Orange 45 및 Orange 56은 PET섬유와의 친화성이 약한 Hydrophilic group을 보유하기 때문에 낮은 염착성을 나타내며, Bulky rings을 가지고 있는 염료들 중에서 Orange 60은 다소 떨어지는 염색성을 보인 반면에 Red 135, C. I. Blue 97 등은 침염에 의한 염색성이 매우 약하였다. 이러한 결과를 고찰해보면, Solvent염료인 경우에도 분산염료와 유사하게 Hydrophobic한 PET섬유와의 염착성을 가지기 위하여서는 적절한 Hydrophobic interaction과 분자량을 가져야 하는 것으로 판단된다.

#### 3.2 PET 염색 색상

Yellow 160:1 (L값 100.39), Yellow 98 (L값 97.79), Red 149 (L값 58.50) 및 Red 150 (L값 59.35)은 PET용 형광염료와 유사한 수준의 밝은 색상을 나타낸다. Car seat용 Blue 분산염료 중에서 가장 중요한 C. I. Disperse Blue 62:1의 화학구조를 변형하여 합성된 합성염료 1의  $\lambda_{\max}$ 는 Hypsochromic shift하여 염색색상은 Rubine이다. 이는 Good electron donor인 -NPh group 대신에 상대적으로 Nucleophilicity가 약한 -SPh group이 도입된 것이 주요 원인이다. 또한 C. I. Solvent Yellow 163의 구조를 변형한 합성염료 2의  $\lambda_{\max}$ 는 Bathochromic shift하여 Rubine색상을 가지는데, 이는 Nucleophilicity가 강한 -NPh group이 보다 강한 Electron donor 역할을 하기 때문이다.

#### 3.3 UV test에 의한 일광견뢰도 예비 평가

고 일광견뢰도 분산염료의  $\Delta E$ 는 1.56 (Disperse Red 86) ~ 4.95 (Disperse Violet 57) 이며, 이때 변퇴도는 86.3% (Disperse Orange 29) ~ 95.5 (Disperse Yellow 42) 이다. 변색성 측면에서 볼 때 8품목의 염료가  $\Delta E$  5.0미만으로, 상품화된 고 일광견뢰도의 분산염료와 대등한 일광견뢰도를 가질 것으로 예상되었다. 그리고 변퇴도 측면에서는 7품목의 Solvent 염료가 88.1% ~ 104.2%의 우수한 변퇴도를 나타내었다. Solvent염료의 화학구조와 UV fading성과의 상관관계를 고찰해 보면, 먼저 Anthraquinone계 염료 중에서 *N*-alkyl group을 치환기로 보유한 Solvent Blue 35, Blue 36의 변색도 및 변퇴도가 심하였고 1-*N*-methyl group으로만 치환된 Red 111은 상대적으로 Fading이 적게 발생하였다. *N*-arylamino group을 가진 Green 28과 합성염료 2는 변색성은 떨어지나 중간정도의 변퇴

성을 보였다. 2-Naphthol azo dye인 Solvent Red 24의 Fading이 심하게 발생된 것으로 볼때 Hydrazone tautomer에 의한 Azo group과 Naphthalene ring간의 C-N bond가 쉽게 분해된 것으로 판단된다.

### 3.4 Car seat용 test법에 의한 일광견뢰도 평가

상업화된 분산염료 4종의 변색성 (del E값)은 5.93 (Disperse Blue 27) ~ 14.40 (Disperse Yellow 42) 이며, 변퇴성은 80.6% (Disperse Blue 62) ~ 55.0% (Disperse Yellow 42)이다. 본 연구에서 평가된 7종의 Solvent염료들의 del E값은 합성염료 1이 3.12, Solvent Yellow 163이 3.44로 Car seat용 고 일광견뢰도 분산염료보다 훨씬 우수한 변색성을 나타내었다. 이는 2종의 염료가 공통으로 가지고 있는 Dithiol group이 Aniline group대비 일광에 대하여 뛰어난 안정성을 보이기 때문이다. 변퇴성은, 합성염료 3이 가장 우수하여 90.0%이며, Solvent Yellow 163 (83%) 및 합성염료 1 (80.6%)의 변퇴성은 Car seat용 분산염료보다 우수하여 신규 고 일광견뢰도용 염료로서 상품화 가능성을 매우 높게 제시하고 있다.

유사구조를 가진 합성염료 1과 C. I. Disperse Blue 62, 그리고 합성염료3과 C. I. Disperse Blue 62와의 일광견뢰도와 염료 화학구조간의 상관관계를 고찰해보면, 먼저 Disperse Blue 62의 Aniline group 대신에 Thiol group이 도입된 합성염료 1의 일광견뢰도는 변퇴도는 유사하나 변색성이 훨씬 개선되었으며, 또한 Dithiol group이 도입된 Solvent Yellow 163 역시 뛰어난 일광견뢰도를 보인다. 이는 Thio group이 일광에 강하다는 결론을 얻을 수가 있다. 즉, Thiol group이 Aniline group 대비 Basicity가 약하며 또한 강한 electron withdrawing인 Nitro group이 없어서 Photooxidative fading이 적게 일어난 것으로 추정된다.

## 4. 결론

- 1) 총 49종 Solvent염료 중에서, 23종의 염료는 양호한 염색성을 가진 반면 26종의 염료는 매우 약한 염착성을 보였다.
- 2) Solvent Yellow 160:1, Yellow 98, Red 149 및 Red 150의 염색색상은 매우 밝아서 PET 용 형광염료로서 적용가능성이 대단히 높다.
- 3) UV test에 의한 Fading성은 Solvent Yellow 163 및 Solvent Orange 60의  $\Delta E$ 가 각각 0.66 및 1.70으로 종래의 Car seat용 분산염료보다 우수한 변색성을 보였고, 변퇴성 측면에서는 합성염료 1 (104.2%), Solvent Orange 60 (98.7%), 합성염료 2 (98.1%), Solvent Yellow 163 (97.8%) 등이 뛰어난 견뢰도를 나타내었다.
- 4) Xenon test결과, Solvent Yellow 163, C. I. Solvent Yellow 93, 합성염료 1 및 합성염료 3의 일광견뢰도가 Car seat용 분산염료보다 대등하거나 우수하였다. Thiol group이 도입

된 Solvent Yellow 163 및 합성염료 1은 Aniline group과 Nitro group을 가진 분산염료보다 우수한 일광견뢰도를 나타내는데, 이는 Thiol group이 Aniline group 대비 Basicity가 약하며, 또한 강한 electron withdrawing인 Nitro group이 없어서 Photo-oxidative fading이 적게 일어 난 것으로 추정된다.

#### 참고문헌

- 1) H. Zollinger, "Color Chemistry", VCH, Weinheim, Germany, pp. 23 (1987).
- 2) C. H. Giles, B. J. Hojiwala, and C. D. Shah, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **88**, 403-406 (1972).
- 3) N. Kuramoto, "Physico-Chemical Principles of Color Chemistry", ed. by A. T. Peters and H. S. Freeman, Blackie Academic & Professional, London, U. K., pp. 205-211 (1996).
- 4) S. M. Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing", Blackie Academic & Professional, London, U. K., pp. 13 (1995).